

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-5582

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 20/26			B01J 20/26	B
C09K 3/00			C09K 3/00	N
	103			L

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平8-162085

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月21日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 三宅 浩司

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 原田 信幸

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 原 謙三

(54) 【発明の名称】 吸液性樹脂およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高濃度の電解質溶液中での吸液性に優れると共に、アルコール等の親水性有機溶媒の吸液性に優れた吸液性樹脂を安定に得る。

【解決手段】 環状ビニルラクタムを少なくとも40モル%以上含有する単量体成分を、該単量体濃度25重量%以上の水溶液中、架橋剤および水溶性アゾ系重合開始剤の存在下に重合することにより、塩化ナトリウムの20重量%水溶液、塩化カルシウムの20重量%水溶液、塩化マグネシウムの20重量%水溶液に対するそれぞれの吸液倍率の合計が、90以上である吸液性樹脂、およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】環状ビニラクトムを少なくとも40モル%以上含有する単量体成分を、該単量体濃度25重量%以上の水溶液中、架橋剤および水溶性アゾ系重合開始剤の存在下に重合することを特徴とする吸液性樹脂の製造方法。

【請求項2】水溶液中の単量体濃度を、25～50重量%に調整することを特徴とする請求項1記載の吸液性樹脂の製造方法。

【請求項3】環状ビニラクトムがN-ビニル-2-ピロリドンであることを特徴とする請求項1または2記載の吸液性樹脂の製造方法。

【請求項4】塩化ナトリウムの20重量%水溶液、塩化カルシウムの20重量%水溶液、塩化マグネシウムの20重量%水溶液に対するそれぞれの吸液倍率の合計が、90以上であることを特徴とする吸液性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質等を含む種々の溶液に対する吸液性が優れた吸液性樹脂およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、水溶性のポリマーが架橋された構造を有する水膨潤性ポリマーは、その吸液性や保液性を利用した種々の分野への適用が考えられている。例えば、紙おむつ等の衛生材料、生理用品、コンタクトレンズ、化粧品、塗料、接着剤、止水剤、土壤改良剤等の用途、あるいは薬物徐放制御などの医療分野での利用研究が行われている。

【0003】これら架橋された重合体である水膨潤性ポリマーは、様々な方法で製造されるが、工業的にしばしば用いられる方法として、一種類または複数種のビニル化合物を単量体としてラジカル重合等の方法で付加重合することにより重合体を得るに際し、当該ビニル化合物と共重合可能なビニル基等の官能基を複数個有する化合物（すなわち、架橋剤）とを共重合させることによりポリマー鎖中に架橋点を導入する方法が知られている（特開平4-230250号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来公報に記載の水膨潤性ポリマーおよびその製造方法では、吸液性、特に塩等を多く含む電解質の溶液を吸液する吸液性が不十分であり、さらに吸液性が向上した吸液性樹脂およびその製造方法が求められている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の吸液性樹脂の製造方法は、以上の課題を解決するために、環状ビニラクトムを少なくとも40モル%以上含有する単量体成分を、該単量体濃度25重量%以上の水溶液中、架橋剤および水溶性アゾ系重合開始剤の存在下に重合することを

特徴としている。上記環状ビニラクトムとしては、N-ビニル-2-ピロリドンが好ましい。

【0006】上記方法によれば、環状ビニラクトムを少なくとも40モル%以上含有する単量体成分を用い、かつ、水溶性アゾ系重合開始剤を用いたことにより、高濃度の電解質溶液に対する吸液性に優れると共に、アルコール等の親水性有機溶媒に対する吸液性にも優れた吸液性樹脂を安定に得ることができる。

【0007】また、本発明の吸液性樹脂の製造方法は、さらに、水溶液中の単量体濃度を、25～50重量%に調整することが好ましい。

【0008】本発明の吸液性樹脂は、塩化ナトリウムの20重量%水溶液、塩化カルシウムの20重量%水溶液、塩化マグネシウムの20重量%水溶液に対するそれぞれの吸液倍率の合計が、90以上のものである。

【0009】上記構成によれば、塩等を多く含む電解質溶液を吸液する吸液性が十分であるから、種々の水溶性物質を含む電解質溶液を吸液して、安定に保持することが可能となる。よって、上記構成は、種々な電解質溶液の保持を制御する必要がある各分野に好適に用いられる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について以下に説明する。吸液性樹脂の製造方法は、環状ビニラクトムを少なくとも40モル%以上含有する単量体成分を、該単量体濃度25重量%以上の水溶液中、架橋剤および水溶性アゾ系重合開始剤の存在下に重合することを特徴としている。

【0011】上記環状ビニラクトムとしては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクトム、N-ビニルイミダゾリン等が挙げられ、さらに好ましくはN-ビニル-2-ピロリドンが挙げられる。

【0012】上記単量体成分における、環状ビニラクトムと異なる他の単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホアルキル(メタ)アクリレート、およびそれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびその4級化物；(メタ)アクリルアミド、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0013】特に好ましい他の単量体としては、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホアルキル(メタ)アクリレート、およびそれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびその4級化物、(メタ)アクリルアミド、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートからな

る群より選択される少なくとも一種が挙げられる。

【0014】単量体成分における環状ビニルラクタムの割合は、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは80モル%以上である。40モル%よりも環状ビニルラクタムの割合が少ないと、耐塩性、すなわち塩濃度の高い溶液に対する吸液性に乏しいものとなる。また、エタノールや炭酸プロピレン (4-Methyl-1,3-dioxolan-2-one) 等の有機溶媒や高濃度無機塩を含有する水溶液を吸収させる場合には、80モル%以上、特に好ましくは100モル%含有していることが望ましい。

【0015】重合させる水溶液中の単量体成分の濃度は、25重量%以上、好ましくは25重量%以上で80重量%以下の範囲内、さらに好ましくは25~50重量%の範囲内である。

【0016】単量体成分の濃度が25重量%未満では、架橋した吸液性樹脂が得られず、得られた樹脂は水などに溶解してしまうことがある。また、架橋した吸液性樹脂が得られた場合でも、重合後のゲルを解砕することが困難となる。さらに、乾燥に長い時間を必要とし、乾燥中に樹脂が劣化してしまうことがある。一方、単量体成分の濃度が80重量%を越えると、重合の制御が困難となり、吸液性能に優れた吸液性樹脂が得られなくなるおそれがある。

【0017】前記の水溶性アゾ系重合開始剤としては、水溶性アゾ系化合物、具体的には、2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 2塩酸塩、2,2'-アゾビス [2-(N-アリルアミジノ) プロパン] 2塩酸塩、2,2'-アゾビス [2-(N-(2-ヒドロキシエチル) アミジノ) プロパン] 2塩酸塩などのアゾアミジン化合物、2,2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 2塩酸塩などの環状アゾアミジン化合物、2,2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド] などのアゾアミド化合物が挙げられる。中でも好ましくは2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 2塩酸塩である。

【0018】重合開始剤として、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩を用いた場合、重合が全く起こらなかったり、あるいは重合時間が非常に長くなったりするので、好ましくない。

【0019】水溶性アゾ系化合物の使用量は、単量体成分の種類やその濃度および重合条件により異なるが、一般に単量体成分1モルに対し0.01~5gの範囲内であり、好ましくは0.05~1gの範囲内である。使用量が0.01gより少ないと重合が開始しなかったり、未重合の単量体成分が多くなったりするという不都合を生じることがある。また、開始剤が5gより多いと重合の制御が困難となり、また、得られる吸液性樹脂の吸液性能に劣ったものとなることがある。

【0020】前述の架橋剤としては、重合性を示すエチレン性不飽和二重結合を分子内に2個以上有する化合物、例えば、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチ

レングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラアリロキシエタン、トリアリルアミン、N,N'-ジビニル-2-イミダゾリジノン、N,N'-1,4-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) などが挙げられ、これらの化合物を一種または二種以上用いることができる。

【0021】また、単量体成分が、カルボキシル基やスルホン酸基等の酸基を有する単量体を含む場合には、酸基と反応することのできる官能基を分子内に2個以上有する化合物を用いることができる。具体的には、(ポリ) エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、(ポリ) エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0022】架橋剤の使用量は、重合条件や単量体成分の種類などにより適宜設定することができるが、単量体成分に対し、0.01~5モル%の範囲内であり、好ましくは0.05~2モル%の範囲内である。架橋剤の使用量が0.01モル%よりも少ないと、架橋した吸液性樹脂が得られず、水溶性の樹脂となる。5モル%よりも多いと水の吸収による膨潤が阻害されて、吸液性能が劣化した不溶性の樹脂となる。なお、単量体成分が90モル%以上の環状ビニルラクタムを含む場合には、架橋剤は0.1~2モル%の範囲内で用いることが好ましい。

【0023】このようにして得られた吸液性樹脂は、塩化ナトリウムの20重量%水溶液、塩化カルシウムの20重量%水溶液、塩化マグネシウムの20重量%水溶液に対するそれぞれの吸液倍率の合計が、90以上という、高濃度の塩を含む電解質溶液に対する優れた吸液性を有するものとなる。

【0024】

【実施例】

【実施例1】本発明の各実施例についてそれぞれ説明すれば、以下の通りであるが、本発明は以下の各実施例に限定されるものではない。なお、以下の各実施例中に記載された「部」および「%」は、格別な記載がない限り重量基準とする。

【0025】本発明の吸液性樹脂の製造方法は、環状ビニルラクタムを少なくとも40モル%以上含有する単量体成分を、該単量体濃度25重量%以上の水溶液中、架橋剤および水溶性アゾ系重合開始剤の存在下に重合する方法である。

【0026】まず、減圧蒸留により精製したN-ビニル-2-ピロリドン (mw 111.1) 100部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド (mw 154.2) 0.69部、および水233部を互いに混合して単量体成分の水溶液を調製した。上記水溶液中では、単量体成分がN-ビニル-2-ピロリドンを100モル%含むものあり、単量体成分の濃度が30重量%となっており、架橋剤を0.5モル%含むものとなっていた。

【0027】この水溶液に対し、窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を除去した。ついで、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン) 2塩酸塩0.23部を添加し、5.0℃の湯浴に2時間、浸した。2時間後、透明なゲルが得られた。

【0028】このゲルを細かく裁断し、80℃で3時間真空乾燥した。乾燥後、白色の樹脂が得られ、このものを粉碎し、メッシュの大きさが850 μ mおよび150 μ mの各ふるいでふるって、850 μ mのふるいを通過し、150 μ mのふるいに残る粒径を有する本実施例1の吸液性樹脂(1)を得た。

【0029】次に、上記吸液性樹脂(1)に対し、表1に示す種々な試験溶液中での吸液倍率を下記の測定方法にしたがってそれぞれ測定した。また、比較例1~2として、市販の各吸液性樹脂について、同様に表1に示す種々な溶液中での吸液倍率を下記の測定方法にしたがってそれぞれ測定した。市販の各吸液性樹脂についても、実施例1と同様に各ふるいでふるって、実施例1の吸液性樹脂(1)と粒径を揃えた。

【0030】試験溶液として、表1の上段から下段に順に示すように、純水、生理食塩水(0.9重量%食塩水)、人工尿、人工海水(商品名:アクアマリンS、八洲薬品株式会社製)、塩化ナトリウムの20重量%水溶液、塩化カルシウムの20重量%水溶液、塩化マグネシウムの20重量%水溶液、メタノール(MeOH)、エタノール(EtOH)、エチレングリコール(EG)、炭酸プロピレンをそれぞれ用いた。

$$\text{吸液倍率 (g/g)} = (\text{遠心分離後の重量} - \text{ブランク} - 0.2) / 0.2 \dots (A)$$

【0034】

【表1】

		吸液性樹脂(1) の吸液倍率	比較吸液性樹脂 (1)の吸液倍率	比較吸液性樹脂 (2)の吸液倍率
試 験 溶 液	純水	38.8	280	24.6
	生理食塩水	32.7	29.3	26.7
	人工尿	33.8	42	24.7
	人工海水	37.0	2.8	26.1
	20%NaCl	34.2	8.9	25.5
	20%CaCl ₂	43.3	0.9	29.8
	20%MgCl ₂	45.6	2.7	33.6
	MeOH	25.0	—	22.2
	EtOH	22.6	—	17.1
	EG	29.2	—	25.6
	炭酸Pr	17.4	—	1.4

上記表1における吸液倍率は、(g/g)の単位にて示されている。

上記表1における炭酸Prの表記は炭酸プロピレンを示す。

上記表1における「—」の表記は、吸液性がないことを示す。

【0031】上記の人工尿の組成およびそれらの配合量は、以下の通りである。

人工尿の組成	各組成の配合量
硫酸ナトリウム	0.200 %
塩化カリウム	0.200 %
塩化マグネシウム6水和物	0.050 %
塩化カルシウム2水和物	0.025 %
リン酸2水素アンモニウム	0.035 %
リン酸水素2アンモニウム	0.015 %

10 市販の吸液性樹脂としては、ポリアクリル酸系吸液性樹脂(商品名:アクアリックCA、株式会社日本触媒製、以下、比較吸液性樹脂(1)と称す)、および、特開平4-230250号公報に記載に相当するものとしてN-ビニルアセトアミド系吸液性樹脂(商品名:NA-010、昭和電工株式会社製、以下、比較吸液性樹脂(2)と称す)を用いた。

【0032】吸液倍率の測定方法について、以下に説明すると、まず、吸液性樹脂0.2gを5cm四方の不織布製のティーバッグの中に入れ、ヒートシールにより封入した。このティーバッグを、試験溶液の中に24時間浸した後、取り出して遠心分離器で1300rpm、3分間液切りを行った後、上記ティーバッグの重量を測定した。別途、吸液性樹脂を入れずに同様に液切りを行いブランクのティーバッグの重量を求めた。吸液倍率は次式(A)により求めた。

【0033】

【0035】【実施例2】減圧蒸留により精製したN-ビ

重量%のアクリル酸ナトリウム水溶液17.2部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド1.4部、および水311

部を互いに混合し、単量体成分中にN-ビニル-2-ピロリドンを含む単量体成分の濃度が30重量%、架橋剤が0.5モル%となる、単量体成分の水溶液を調製した。

【0036】この水溶液に対し、窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を除去した。ついで、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.47部を添加し、50℃の湯浴に2時間、浸した。2時間後、透明なゲルが得られた。

	吸 液 倍 率		
	純水 (g/g)	人工海水 (g/g)	20%CaCl ₂ (g/g)
吸液性樹脂(2)	73.0	10.0	8.5
吸液性樹脂(3)	67.5	11.2	11.8
吸液性樹脂(4)	50.3	13.5	16.3
比較吸液性樹脂(1)	280	2.8	0.9
比較吸液性樹脂(3)	82.0	7.3	2.7

【0039】〔実施例3〕まず、減圧蒸留により精製したN-ビニル-2-ピロリドン100部、アクリル酸6.9部、37重量%のアクリル酸ナトリウム水溶液74部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド1.4部、および水267部を互いに混合し、単量体成分中にN-ビニル-2-ピロリドンを70モル%含む単量体成分の濃度が30重量%、架橋剤が0.5モル%となる単量体成分の水溶液を調製した。

【0040】この水溶液に対し、窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を除去した。ついで、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.32部を添加し、50℃の湯浴に2時間、浸した。2時間後、透明なゲルが得られた。

【0041】このゲルを細かく裁断し、80℃で窒素雰囲気下3時間乾燥した。乾燥後、白色の樹脂が得られ、このものを粉砕し、実施例1と同様に各ふるいでふるって、本実施例3の吸液性樹脂(3)を得た。上記吸液性樹脂(3)の吸液性能を実施例2と同様にそれぞれ測定し、それらの結果を表2に合わせて示した。

【0042】〔実施例4〕まず、減圧蒸留により精製したN-ビニル-2-ピロリドン100部、アクリル酸1.8部、37重量%のアクリル酸ナトリウム水溶液19部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.76部、および水242部を互いに混合し、単量体成分中にN-ビニル-2-ピロリドンを90モル%含む単量体成分の濃度が30重量%、架橋剤が0.5モル%となる単量体成分の水溶液を調製した。

【0043】この水溶液に対し、窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を除去した。ついで、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.24部を添加し、50℃の湯浴に2時間、浸した。2時間後、透明なゲル

【0037】このゲルを細かく裁断し、80℃で窒素雰囲気下3時間乾燥した。乾燥後、白色の樹脂が得られ、このものを粉砕し、実施例1と同様に各ふるいでふるって、本実施例2の吸液性樹脂(2)を得た。上記吸液性樹脂(2)の吸液性能を、試験溶液として純水、前記の人工海水、20%CaCl₂水溶液についてそれぞれ測定し、それらの結果を表2に合わせて示した。

【0038】

〔表2〕

が得られた。

【0044】このゲルを細かく裁断し、80℃で窒素雰囲気下3時間乾燥した。乾燥後、白色の樹脂が得られ、このものを粉砕し、実施例1と同様に各ふるいでふるって、本実施例4の吸液性樹脂(4)を得た。上記吸液性樹脂(4)の吸液性能を実施例2と同様にそれぞれ測定し、それらの結果を表2に合わせて示した。

【0045】〔実施例5〕実施例1において、単量体成分の濃度を25重量%とした他は実施例1と同様にして本実施例5の吸液性樹脂(5)を得た。上記吸液性樹脂(5)の吸液性能を測定し、その結果を表3に示した。

【0046】〔実施例6〕実施例1において、単量体成分の濃度を40重量%とした他は実施例1と同様にして本実施例6の吸液性樹脂(6)を得た。上記吸液性樹脂(6)の吸液性能を測定し、その結果を表3に合わせて示した。

【0047】〔実施例7〕実施例1において、単量体成分の濃度を50重量%とした他は実施例1と同様にして本実施例7の吸液性樹脂(7)を得た。上記吸液性樹脂(7)の吸液性能を測定し、その結果を表3に合わせて示した。

【0048】〔比較例3〕減圧蒸留により精製したN-ビニル-2-ピロリドン100部、アクリル酸38部、37重量%のアクリル酸ナトリウム水溶液401部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド2.3部、および水415部を互いに混合し、単量体成分中にN-ビニル-2-ピロリドンを30モル%含む単量体成分の濃度が30重量%、架橋剤が0.5モル%となる単量体成分の水溶液を調製した。

【0049】この水溶液に対し、窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を除去した。ついで、2,2'-アゾビス

20

30

40

50

(2-アミノプロパン) 2塩酸塩0.24部を添加し、50℃の湯浴に2時間、浸した。2時間後、透明なゲルが得られた。

【0050】このゲルを細かく裁断し、80℃で窒素雰囲気下3時間乾燥した。乾燥後、白色の樹脂が得られ、このものを粉砕し、実施例1と同様に各ふるいでふるって、比較吸液性樹脂(3)を得た。得られた比較吸液性樹脂(3)の吸液倍率を表2に示した。

【0051】〔比較例4〕特開平4-230250号公

報に記載の方法に基づき、本実施例に対応するように調製した樹脂を、比較吸液性樹脂(4)として以下に説明すると、まず、実施例1において、混合する水の量を調整して単量体成分の濃度を21重量%とした他は実施例1と同様にして比較吸液性樹脂(4)を得た。重合後のゲルは粘ちようで糸を引くようなものであった。得られた比較吸液性樹脂(4)の吸液倍率を表3に示した。

【0052】

〔表3〕

	単量体成分 の濃度	吸 液 倍 率		
		純水 (g/g)	人工海水 (g/g)	20%CaCl ₂ (g/g)
比較吸液性樹脂(4)	21	15.1	14.8	18.0
吸液性樹脂(5)	25	31.0	33.0	38.0
吸液性樹脂(1)	30	38.8	37.0	43.3
吸液性樹脂(6)	40	28.9	30.1	35.0
吸液性樹脂(7)	50	25.0	28.9	32.0

上記表3における単量体成分の濃度は、水溶液中での重量%を示す。

【0053】前記の表1の結果から明らかなように、吸液性樹脂(1)は、比較吸液性樹脂(1)と比べて、試験溶液としての純水および人工尿においてのみ、比較吸液性樹脂(1)より吸液性能が劣っていたが、他の試験溶液、特に、高濃度の各塩溶液や、アルコール類や不凍液に用いられるエチレングリコール、炭酸プロピレンなどの有機溶媒については、極めて大きな吸液性能を有しており、それらの吸液による回収のためや、人体に有害性を有する有機溶媒の吸引の防止のために好適に用いられることが判る。

【0054】また、吸液性樹脂(1)は、比較吸液性樹脂(2)と比べて、例えば、塩化ナトリウムの20重量%水溶液、塩化カルシウムの20重量%水溶液、塩化マグネシウムの20重量%水溶液に対するそれぞれの吸液倍率の合計が、90以上というように、試験された各溶液の全てに対して、優れた吸液性能をそれぞれ示しており、種々な試験溶液に対して、従来より好適に用いられるものであることが判る。

【0055】さらに、表2の結果から、高濃度の塩溶液等に対しては、単量体成分においてN-ビニル-2-ピロリドンを含むことが好ましいことが判る。その上、表3の結果から、得られた吸液性樹脂において、優れた吸液倍率を発揮するためには、水溶液中での単量体成分の濃度が、25重量%以上であることが、特に好ましくは25~50重量%であることが判る。

【0056】その上、本発明の吸液性樹脂は、各比較吸液性樹脂(1)~(4)と比べて、本願の吸液倍率の測定方法のように、遠心分離器にて1300rpm、3分間の液切りといった、大きな脱水圧力下においても、良好な保液性能を有するものであり、通常の使用条件下に

おいては、一度、保液したものが外部に漏出することが防止されている。よって、本発明の吸液性樹脂は、保液したものが外部に漏出することによる弊害が回避されたものとなっている。

【0057】ところで、特公昭46-16890号公報には、架橋結合したポリビニルピロリドン生成物についての記載が見られるが、吸液性について何ら考慮されておらず、上記ポリビニルピロリドン生成物は吸液性を有していないものと考えられ、本願と無関係なものである。

【0058】また、特公昭51-16958号公報には、実質的にビニルピロリドンモノマー水溶液からなる媒質に酵素を溶解させ、この混合物にイオン化放射線を照射してゲル化して不溶性酵素を得る方法が開示されている。ところが、上記公報では、吸液性について何ら考慮されておらず、本願と無関係なものである。

【0059】特公昭58-42201号公報には、わずかに膨潤可能な不溶性のポリ-N-ビニルピロリドンの共重合体の製法が開示されている。しかしながら、上記公報では、膨潤性について何ら考慮されておらず、よって、上記共重合体は、本願のような大きな吸液倍率を示す吸液性を有していないものと考えられ、本願と無関係なものである。

【0060】特公平5-81263号公報には、主成分としてのアクリル酸と、ビニルピロリドンを含む単量体成分を光化学重合させて、血液および漿液性体液のための吸収体としてのポリマーゲルを得ることが開示されている。ところが、上記公報では、本願のような大きな吸液倍率を発現する吸液性について何ら考慮されておらず、本願と無関係なものである。

【0061】特公平7-64897号公報には、アクリル酸塩とビニルピロリドンとを含む単量体成分を減圧下重合する方法が開示されているが、ビニルピロリドンを用いた実施例は記載されておらず、また、本願のような大きな吸液倍率を発現する吸液性について何ら考慮されておらず、本願と無関係なものと思料される。

【0062】特公平4-71926号公報には、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を必須とし、ビニルピロリドンを含んでもよい単量体成分を重合してなる体液用の吸収剤が開示されているが、本願のようにアルコール類も含む種々な溶液について、大きな吸液倍率を示すものではなく、本願と無関係なものと思料される。

【0063】米国特許第 5,073,614号公報には、ビニルピロリドンを含む有機溶媒中にて沈澱重合してなる重合体が開示されているが、上記重合体は、水をゲル化するものであって、上記水に対する保水性について何ら考慮されておらず、本願のようにアルコール類も含む種々な溶液について、大きな吸液倍率を示すものではなく、本願と無関係なものと思料される。

【0064】

【発明の効果】本発明の吸液性樹脂の製造方法は、以上のように、N-ビニル-2-ピロリドン等の環状ビニル

ラクタムを少なくとも40モル%以上含有する単量体成分を、該単量体濃度25重量%以上の水溶液中、架橋剤および水溶性アゾ系重合開始剤の存在下に重合する方法である。

【0065】それゆえ、上記方法は、環状ビニルラクタムを少なくとも40モル%以上含有する単量体成分を用いたことと共に、該単量体成分の濃度を水溶液中にて25重量%以上としたことにより、高濃度の塩を含む電解質溶液中での吸液性に優れると共に、アルコール等の親水性有機溶媒の吸液性に優れた吸液性樹脂を安定に得ることができるという効果を奏する。

【0066】本発明の吸液性樹脂は、塩化ナトリウムの20重量%水溶液、塩化カルシウムの20重量%水溶液、塩化マグネシウムの20重量%水溶液に対するそれぞれの吸液倍率の合計が、90以上である構成である。

【0067】それゆえ、上記構成では、塩等を多く含む電解質の溶液を吸液する吸液性が十分であるから、種々の水溶性物質を含む電解質溶液を吸液して保持することが可能となる。よって、上記構成は、種々な電解質溶液の保持を制御する必要がある、衛生材料、生理用品、コンタクトレンズ、化粧品、塗料、接着剤、止水剤、土壤改良剤等の用途、および、薬物徐放制御などの医療分野などに好適に用いられるという効果を奏する。